

УДК 541.49:546.763:546.562

**А. Е. Соколовский**

Белорусский государственный технологический университет

**ГИДРОКСОКОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ  
В СИСТЕМЕ  $\text{Cr}^{3+} - \text{Cu}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$** 

Методами потенциометрического титрования и диализа изучен процесс гидролиза в системе  $\text{Cr}^{3+} - \text{Cu}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ . В работе использовали раствор хрома (III), полученный из нитрата хрома (III), и раствор меди (II), полученный растворением меди в азотной кислоте. Все реактивы имели квалификацию «х. ч.». Исследования проведены при концентрации ионов металлов 0,01 моль/л, мольном отношении  $\text{Cr}^{3+}:\text{Cu}^{2+} = 1:1$ , ионной силе 0,3 моль/л ( $\text{NaNO}_3$ ), температуре  $(25 \pm 0,1)^\circ\text{C}$  в интервале значений pH от 1,5 до 3,6. Кривая титрования раствора  $\text{Cr}^{3+} - \text{Cu}^{2+}$  характеризуется наличием одного скачка, который можно отнести к одновременной нейтрализации меди (II) и хрома (III). Скачков, отвечающих образованию каких-либо других гидроксоформ, не обнаружено. На основании данных диализа установлено присутствие полиядерных гидроксокомплексов хрома (III) при  $\text{pH} > 2$  и отсутствие полиядерных гидроксокомплексов меди (II). Рассчитано распределение различных аква- и гидроксокомплексов Cr (III) и Cu (II) в зависимости от значения pH раствора в области, предшествующей выпадению гидроксидных осадков. Установлено, что ионы Cr (III) и Cu (II) не образуют гетерополиядерные гидроксокомплексы.

**Ключевые слова:** гидроксокомплексы, хром, медь, потенциометрия, диализ.

**A. Ye. Sokolovskiy**

Belorussian State Technological University

**THE HYDROCOMPLEXATION IN THE SYSTEM  $\text{Cr}^{3+} - \text{Cu}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$** 

The hydrolysis processes in the system  $\text{Cr}^{3+} - \text{Cu}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$  have been investigated by potentiometric titration and dialysis methods. The solutions of the chromium (III) nitrates and copper (II) nitrates obtained by dissolving chromium (III) nitrate and copper in nitric acid were used in the work. The experimental data have been obtained under following conditions: metal ions concentration – 0,01 mol/l, molar ratio  $\text{Cr}^{3+}:\text{Cu}^{2+} = 1:1$ , ionic strength – 0,3 mol/l ( $\text{NaNO}_3$ ), temperature –  $(25 \pm 0,1)^\circ\text{C}$ , pH-range – 1,5–3,6. The results of potentiometric titration do not allow one to establish the possibility of heteropolymeric hydroxocomplexes formation. According to the results obtained by dialysis, polynuclear complexes of chromium (III) in the system  $\text{Cr}^{3+} - \text{Cu}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$  are formed when the pH is 2.0. Copper (II) does not form a polynuclear hydroxocomplexes. The distribution of different Cr (III) and Cu (II) forms upon pH value in the region before formation of hydroxides sediments has been calculated upon experimental data. It was established that Cr (III) and Cu (II) do not form heteropolymeric hydroxocomplexes.

**Key words:** hydroxocomplexes, chromium, copper, potentiometric, dialysis.

**Введение.** Системы типа  $\text{Cr}^{3+} - \text{Me}^{3+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$  изучены достаточно подробно с использованием методов спектрофотометрии, диализа, изомольных серий, потенциометрии и сорбции. В результате проведенных исследований установлено, что при гидролизе в растворах образуются полиядерные гидроксокомплексы [1]. Установлено образование гетероядерных гидроксокомплексов хрома (III) с ионами  $\text{Fe}^{3+}$  [1, 2],  $\text{Al}^{3+}$  [3],  $\text{Sc}^{3+}$  [4],  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  и другими 3d-металлами [5–8]. Напротив, с ионами  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  [9] и  $\text{Pb}^{2+}$  [10] ионы  $\text{Cr}^{3+}$  при гидролизе не взаимодействуют. Целью настоящей работы является исследование гидролиза катионов в системе  $\text{Cr}^{3+} - \text{Cu}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ .

Для проведения исследований выбраны методы потенциометрического титрования и диализа. Последний позволяет определить долю

моноядерных и полиядерных гидроксокомплексов металлов в растворе. Содержание аквакомплексов и моноядерных форм может быть рассчитано с использованием литературных данных по константам гидролиза.

**Основная часть.** В работе использовали раствор хрома (III), полученный растворением нитрата хрома (III), и раствор меди (II), полученный растворением меди в азотной кислоте. Все реактивы имели квалификацию «х. ч.».

Измерения pH проведены на иономере И-150 с термостатируемой pH-метрической ячейкой. Диализ и обработку его результатов проводили по методике [2]. Время выдерживания растворов в диализаторе составляло 7 сут.

Определение содержания хрома (III) и меди (II) в секциях диализатора и исходных растворах проводили следующим образом. Содерж-

жание хрома (III) определяли фотометрически на фотоколориметре КФК-3 в виде комплекса с ЭДТА [10], при этом ионы  $\text{Cu}^{2+}$  не влияли на светопоглощение. Определение содержания меди (II) в секциях диализатора и исходных растворах проводилось прямым комплексонометрическим титрованием в присутствии мурексида [11]. Хром (III) при этом влияния не оказывал, так как при условиях определения не вступал в реакцию с ЭДТА.

Растворы для исследований с различным мольным отношением  $\text{OH}^-/\text{Me}$  готовили из исходных растворов нитратов хрома (III) и меди (II). В исходных растворах определяли концентрации ионов металлов. На основании полученных результатов рассчитывали количество  $\text{KOH}$ , необходимое для нейтрализации свободной кислоты и установления определенного отношения  $\text{OH}^-/\text{Me}$ , и количество  $\text{NaNO}_3$ , необходимое для поддержания постоянной ионной силы. Затем проводили смешение расчетных количеств исходных растворов нитратов металлов, 0,2 М раствора  $\text{KOH}$  и 1 М раствора  $\text{NaNO}_3$ . При частичной нейтрализации свободной кислоты мольное отношение  $\text{OH}^-/\Sigma\text{Me}$  обозначали знаком «-»; если количество основания превышало суммарное количество ионов металлов, использовали знак «+». После термостатирования при температуре 25°C к растворам добавляли дистиллированную воду до необходимого объема. Приготовленные растворы выдерживали в термостате при температуре 25°C в течение 7 сут. Этого времени достаточно для установления равновесия [1–2].

Условия проведения эксперимента поддерживались следующими: концентрация ионов металлов – 0,01 моль/л; мольное отношение  $\text{Cr}^{3+}:\text{Cu}^{2+} = 1:1$ ; ионная сила – 0,3 моль/л ( $\text{NaNO}_3$ ); температура ( $25 \pm 0,1$ )°C поддерживалась с помощью воздушного термостата. Определение pH растворов проводили на иономере И-150 через 7 сут после приготовления. Образование осадка при условиях эксперимента не наблюдалось.

Кривая титрования раствора  $\text{Cr}^{3+} - \text{Cu}^{2+}$  (рис. 1) содержит две области. Первая область в интервале  $\text{pH} = 1,0 - 2,5$  отвечает титрованию азотной кислоты. Поскольку она не представляет интереса, эта часть кривой не рассматривается.

Кривая титрования раствора  $\text{Cr}^{3+} - \text{Cu}^{2+}$  характеризуется наличием одного скачка. Судя по величинам pH, скачок можно отнести к одновременной нейтрализации меди (II) и хрома (III). При титровании протекает реакция

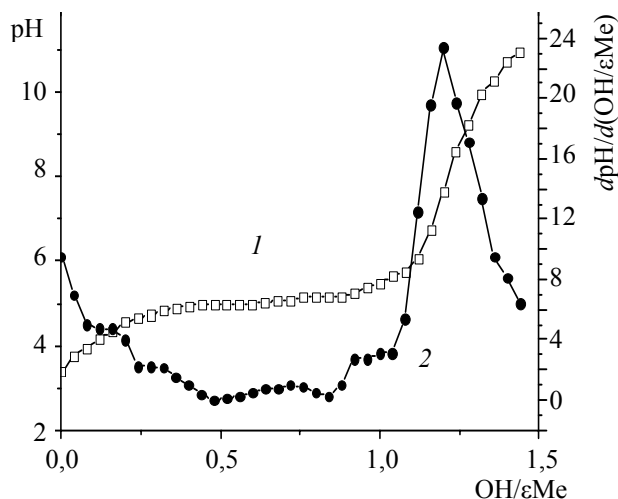


Рис. 1. Кривые потенциметрического титрования системы  $\text{Cr}^{3+} - \text{Cu}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ :  
1 – интегральная; 2 – дифференциальная

Скачков, отвечающих образованию каких-либо других форм, не обнаружено, что дает основания предполагать, что в данной системе гетерополиядерные комплексы не образуются или не определяются при потенциметрическом титровании.

Результаты исследований, проведенных с использованием метода диализа, представлены в таблице, где приведены равновесные значения pH растворов и коэффициенты диализа ( $d$ ), которые были рассчитаны по формуле

$$d = \frac{c_{\text{ф}}}{c_{\text{р}}},$$

где  $c_{\text{ф}}$  и  $c_{\text{р}}$  – концентрации иона металла в фоновой и рабочей ячейках соответственно.

В системе  $\text{Cr}^{3+} - \text{Cu}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$  при увеличении отношения  $\text{OH}^-/\Sigma\text{Me}$  коэффициенты диализа меди (II) практически не изменяются и равны 1, а коэффициенты диализа хрома (III) при отношении  $\text{OH}^-/\Sigma\text{Me} > -0,5$  снижаются.

#### Коэффициенты диализа хрома (III) и меди (II) в системе $\text{Cr}^{3+} - \text{Cu}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$

$\text{OH}^-/\Sigma\text{Me}$	pH	$d$ хрома	$d$ меди
-1,0	1,41	1,0	1,0
-0,5	2,19	0,94	1,0
0	2,65	0,92	1,0
0,25	3,01	0,86	1,0
0,5	3,13	0,82	1,0
0,75	3,16	0,80	1,0
1,0	3,39	0,78	1,0
1,25	3,64	0,72	1,0

Это указывает на появление полиядерных гидроксокомплексов хрома (III) и отсутствие полиядерных гидроксокомплексов меди (II).

Молярные концентрации моноядерных ( $c_m$ ) и полиядерных ( $c_n$ ) форм рассчитывали по уравнению [3]

$$\omega_n = \frac{1-d}{1+d}.$$

На основании уравнений материального баланса был проведен расчет содержания моноядерных комплексов хрома (III) и меди (II) в растворе. Для расчета использовались константы гидролиза  $pK_1 = 4,0$ ,  $pK_2 = 5,7$  для хрома (III) [13] и  $pK_1 = 9,4$ ;  $pK_2 = 9,6$  для меди (II).

Результаты расчетов приведены на рис. 2.

Расчеты показали, что в условиях эксперимента доля моноядерных комплексов меди (II) пренебрежимо мала по сравнению с долей аквакомплексов, поэтому на рис. 2 приведены только результаты расчетов для форм хрома (III). При увеличении отношения  $OH/\Sigma Me$  происходит постепенное снижение доли аквакомплексов хрома (III). Доля полиядерных форм хрома (III) быстро увеличивается и доходит до 30%, полиядерных форм меди (II) в условиях эксперимента обнаружить не удалось.

**Заключение.** Таким образом, нами установлено отсутствие гетероядерного гидроксильного комплексообразования в системе  $Cr^{3+} - Cu^{2+} - NO_3^- - H_2O$ .

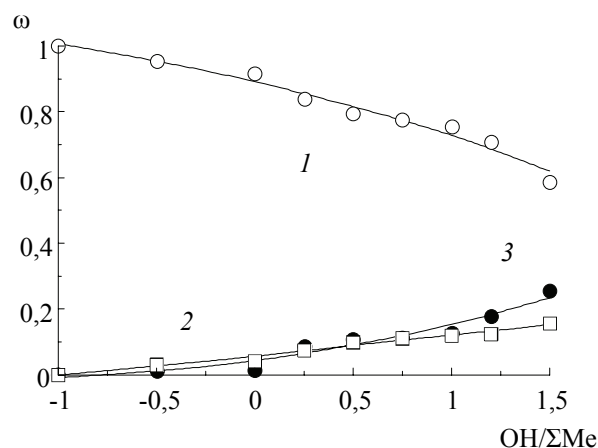


Рис. 2. Распределение комплексных форм хрома (III) в системе  $Cr^{3+} - Cu^{2+} - NO_3^- - H_2O$ :  
1 —  $Cr(H_2O)_6^{3+}$ ; 2 —  $CrOH(H_2O)_5^{2+}$ ; 3 — полиядерные комплексы хрома (III)

В опубликованных нами работах было установлено, что в растворах, содержащих хром (III) и ионы таких двухзарядных металлов, как  $Hg^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  [9] и  $Pb^{2+}$  [10], образуются только полиядерные формы хрома (III) и не наблюдается образования гетерополиядерных гидроксоформ. Полученные в настоящем исследовании данные и информация, опубликованная в [9, 10], противоречат результатам работ [5–8], что указывает на необходимость проведения дополнительных исследований систем, содержащих ион  $Cr^{3+}$ .

### Литература

1. Радион Е. В., Залевская Т. Л., Баев А. К. Электронные спектры поглощения гидроксокомплексов хрома (III) // Весці Акадэміі навук Беларусі. Сер. хім. навук. 1992. № 1. С. 54–59.
2. Копылович М. Н., Радион Е. В., Баев А. К. Схема процесса гетероядерного гидроксокомплексообразования в системах  $Fe(III) - Cr(III) - NO_3^- - H_2O$  и  $Fe(III) - Al(III) - NO_3^- - H_2O$  // ЖНХ. 1995. Т. 40, № 6. С. 1037–1041.
3. Радион Е. В., Залевская Т. Л., Баев А. К. Гетероядерное гидроксильное комплексообразование в системе  $Al(III) - Cr(III) - NO_3^- - H_2O$  // Весці Акадэміі навук Беларусі. Сер. хім. навук. 1994. № 4. С. 5–7.
4. Соколовская Д. М., Радион Е. В., Баев А. К. Гидроксильное комплексообразование в системе  $Cr(III) - Sc(III) - NO_3^- - H_2O$  // Весці Акадэміі навук Беларусі. Сер. хім. навук. 1994. № 2. С. 5–9.
5. Телущенко Е. А., Баев А. К. Физико-химические параметры полиядерного гидролиза ионов  $Cr^{3+}$  и  $Co^{2+}$  // ЖНХ. 2001. Т. 46, № 6. С. 1045–1048.
6. Телущенко Е. А., Баев А. К. Образование гетероядерных гидроксокомплексов хрома (III) с двухвалентными 3d-металлами // Успехи химии и химической технологии. 1999. Вып. XIII. Ч. 3. С. 18.
7. Телущенко Е. А., Баев А. К. Кинетика образования гидроксокомплексов хрома (III) с двухвалентными 3d-металлами // XIX Всероссийское Чугаевское совещание по химии комплексных соединений: тез. докл. (Иваново, 21–25 июня 1999 г.). Иваново, 1999. С. 245.
8. Телущенко Е. А., Баев А. К. Гетероядерные гидроксокомплексы хрома (III) – цинка (II) // Материалы IV Международного симпозиума молодых ученых, аспирантов и студентов (Москва, ноябрь 2000 г.). М., 2000. С. 116–117.
9. Соколовский А. Е., Радион Е. В. Гидроксокомплексообразование в системах  $Cr^{3+} - Hg^{2+} - NO_3^- - H_2O$  и  $Cr^{3+} - Cd^{2+} - NO_3^- - H_2O$  // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорганич. в-в. 2006. Вып. XIV. С. 10–12.

10. Соколовский А. Е., Радион Е. В. Гидроксокомплексобразование в системах  $\text{Pb}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Cr}^{3+} - \text{Pb}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$  // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорган. в-в. Вып. XV. 2007. С. 43–45.

11. Пршибил Р. Аналитические применения этилендиаминтетрауксусной кислоты и родственных соединений. М.: Мир, 1975. 533 с.

12. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексометрическое титрование. М.: Химия, 1970. 264 с.

13. Давыдов Ю. П. Состояние радионуклидов в растворах. Минск: Наука и техника, 1978. 223 с.

### References

1. Radion E. V., Zalevskaia T. L., Baev A. K. Absortium electronic spectrum of hydroxocomplexes chromium (III). *Vesti Akademii navuk Belarusi. Seriya khimichnykh navuk* [Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Series of Chemical Sciences], 1992, no. 1, pp. 54–59 (in Russian).

2. Kopylovich M. H., Radion E. V., Baev A. K. Process diagram of heteronuclear hydroxocomplexes in the system  $\text{Fe(III)} - \text{Cr(III)} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Fe(III)} - \text{Al(III)} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ . *Zhurnal neorganicheskoy khimii* [Journal of inorganic Chemistry], 1995, vol. 40, no. 6, pp. 1037–1041 (in Russian).

3. Radion E. V., Zalevskaia T. L., Baev A. K. Heteronuclear hydroxocomplexes in the system  $\text{Al(III)} - \text{Cr(III)} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ . *Vesti Akademii navuk Belarusi. Seriya khimichnykh navuk* [Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Series of Chemical Sciences], 1994, no. 4, pp. 5–7 (in Russian).

4. Sokolovskaia D. M., Radion E. V., Baev A. K. Hydroxyl complexation in the system  $\text{Cr(III)} - \text{Sc(III)} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ . *Vesti Akademii navuk Belarusi. Seriya khimichnykh navuk* [Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Series of Chemical Sciences], 1994, no. 2, pp. 5–9 (in Russian).

5. Teluschenko E. A., Baev A. K. Physico-chemical parameters of hydrolysis of polynuclear  $\text{Cr}^{3+}$  and  $\text{Co}^{2+}$ . *Zhurnal neorganicheskoy khimii* [Journal of inorganic Chemistry], 2001, vol. 46, no. 6, pp. 1045–1048 (in Russian).

6. Teluschenko E. A., Baev A. K. Education heteronuclear hydroxycomplexes chromium (III) with divalent 3d-metals. *Tezisy dokladov (Konferentsiya "Uspekhi khimii i khimicheskoy tekhnologii")* [Abstracts (Conference "The successes of chemistry and chemical engineering")], 1999, vol. 13, part 3, pp. 18 (in Russian).

7. Teluschenko E. A., Baev A. K. Kinetics of formation of hydroxo complexes of chromium (III) with divalent 3d-metals. *Tezisy docladov (XIX Vserossiyskoe Chugaevskoe soveshchaniye po khimii kompleksnykh soedineniy)* [Abstracts 19 All-Russia meeting on Chugaevskoe chemistry of complex compounds], 1999, p. 245 (in Russian).

8. Teluschenko E. A., Baev A. K. Heteronuclear hydroxocomplexes chromium (III) – zinc (II). *Materialy IV Mezhdunarodnogo simpoziuma molodykh uchyonykh, aspirantov i studentov* [Materials of the 4 International Symposium of young scientists and students], 2000, pp. 116–117 (in Russian).

9. Sokolovsky A. E., Radion E. V. Hydroxocomplexes in the systems  $\text{Cr}^{3+} - \text{Hg}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Cr}^{3+} - \text{Cd}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ . *Trudy BGTU. Khimiya i tekhnologiya neorgan. v-v* [Proceedings of BSTU. Issue III, Chemistry and Technology of Inorganic Substances], 2006, no. 14, pp. 10–12 (in Russian).

10. Sokolovsky A. E., Radion E. V. Hydroxocomplexes in the systems  $\text{Pb}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Cr}^{3+} - \text{Pb}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ . *Trudy BGTU. Khimiya i tekhnologiya neorgan. v-v*. [Proceedings of BSTU. Issue III, Chemistry and Technology of Inorganic Substances], 2007, no. 15, pp. 43–45 (in Russian).

11. Prshibl R. *Analiticheskie primeneniya etilendiamintetrauksusnoy kisloty i rodstvennykh soedineniy* [Analytical applications of ethylenediaminetetraacetic acid and related compounds]. Moscow, Mir Publ., 1975. 533 p.

12. Shvarcenbah H., Flashka H. *Kompleksnometricheskoe titrovaniye* [Complexometric titration]. Moscow, Khimiya Publ., 1970. 264 p.

13. Davidov I. P. *Sostoyaniye radionuklidov v rastvorakh* [Condition radionuclides in solution]. Minsk, Nauka i tekhnika Publ., 1978. 223 p.

### Информация об авторах

**Соколовский Александр Евгеньевич** – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры аналитической химии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: Sokolovsky@belstu.by

### Information about the authors

**Sokolovskiy Alexandr Yevgenievich** – Ph. D. Engineering, associate professor, associate professor, Department of Analytical Chemistry. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: Sokolovsky@belstu.by

Поступила 20.02.2015